

рост кристаллов будет происходить более равномерно, а осадки медного порошка будут получаться более крупнозернистыми с большим насыпным весом.

**Выводы.** Таким образом, исследованиями показано, введение в электролит БТА увеличивает насыпную плотность, но при этом снижает выход по току. Бензойная кислота наоборот благотворно действует на выход по току, способствуя значительному его увеличению, но снижает насыпную плотность. Поэтому дальнейшие исследования будут направлены на изучение процесса электролиза с использованием одновременного ввода двух добавок, а именно БТА и бензойной кислоты. Повысить уровень свойств порошка и выход по току можно также увеличивая скорость циркуляции электролита.

**Список литературы:** 1. Ничипоренко О. С. Порошки меди и ее сплавов / О. С. Ничипоренко, А. В. Помосов, С. С. Набойченко. – М. : Металлургия, 1988. – 206 с. 2. Чигиринец Е. Э. Особенности морфологии поверхности частиц медных электролитических порошков / Е. Э. Чигиринец, И. Г. Рослик, А. А. Внуков // Материалы Международной научно-практической конференции «Химия в строительных материалах и материаловедение в XXI веке». – Чимкент, – 2008.

*Поступила в редколлегию 15.04.09*

УДК 620.184.2

**В.І. ВОРОБЕЛЬ, М.С. ХОМА**, докт. техн. наук,

**І.М. АНТОЩАК**, канд. техн. наук, ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України

**ВПЛИВ ГАЛЬВАНОПАРИ “ОНОВЛЕНА – ЗАПАСИВОВАНА  
ПОВЕРХНІ” СТАЛІ 12Х18Н10Т НА ШВИДКІСТЬ РОСТУ  
КОРОЗІЙНО-ВТОМНИХ ТРІЩИН**

Наведено результати електрохімічних автоклавних досліджень гальванопари “свіжеобразована – запасивована поверхні” сталі 12Х18Н10Т у реакторній воді борного регулювання в інтервалі температур 25...300 °С при рівноважному тиску. Показано можливий вплив гальванопари на електрохімічну ситуацію біля вершини корозіоно-усталосній тріщини при різних значеннях температури. Результати досліджень дозволяють оцінити вплив температурних режимів АЕС на швидкість росту тріщин у конструкційних матеріалах, а також більш докладно зрозуміти механізм корозіоно-усталосного руйнування, що необхідно, при прогнозуванні стійкості конструкційних матеріалів ядерних енергоблоків.

The results of electrochemical autoclave researches of galvanic pair “freshly educated – passive surfaces” became 15H2NMFA in reactor water of the boric adjusting in the interval of temperatures 25...300 °C with at equilibrium pressure are presented. Possible influence of galvanic pair on an electrochemical situation near the top of corrosive-fatigue crack at different values of temperature is shown. The results of researches permit to estimate influence of temperature conditions AES on speed of growth of cracks in construction materials, and also in more detail to understand the mechanism of corrosive-tireless destruction, that is needed, at prognostication of firmness of construction materials of nuclear power units.

**Постановка завдання.** Проблеми корозії матеріалів у водних середовищах за високої температури під тиском є актуальними для атомної енергетики [1 – 4], що пов’язано з високим рівнем її оснащення дорогими металевими конструкціями [5]. Для прогнозування терміну експлуатації обладнання та встановлення його залишкового ресурсу важливо знати механізм впливу середовища на корозійні процеси за експлуатаційних умов. Одним з найнебезпечніших видів корозійних пошкоджень є корозійно-механічне руйнування металу. Середовище, посилюючи вплив механічних навантажень, сприяє зародженню корозійно-втомних тріщин та пришвидшенню їх росту.

Поширення корозійно-механічних тріщин пов’язують з роботою різних за природою корозійних елементів (гальванопар) в околі вершини тріщини. Існують різні думки щодо впливу гальванопар на прискорення корозійно-втомного руйнування [6, 7] металу. Складність полягає в тому, що для правильної оцінки їх впливу на ріст корозійно-механічних тріщин потрібно розділити їхню дію.

Експериментально визначати основні характеристики окремих гальванопар (електрорушійну силу та силу струму) всередині корозійно-механічної тріщини неможливо. Відомі дослідження стосуються їх сумарного впливу. Для кращого розуміння процесів і явищ, які протікають в околі вершини тріщини, та вкладу кожної з гальванопар в її ріст створити умови, за яких працювала б лише одна гальванопара та вивчати характеристики кожної з них зокрема, що можливо зробити лише шляхом моделювання.

Метою роботи було вивчення впливу гальванопари “свіжооновлена (СОП) – запасивована поверхні (ЗП)” сталі 12Х18Н10Т в знекисненій реакторній воді борного регулювання в інтервалі температур 25...300 °C за рівноважних тисків на швидкість росту корозійно-втомних тріщин..

**Методика досліджень.** Дослідження проводили на автоклавному обладнанні, описаному в [8 – 9]. Після досягнення автоклавом заданого режиму поверхню зрка зачищали і вимірювали зміну потенціалу в часі. Як електрод по-

рівняння використовували внутрішній хлоридсрібний електрод з 0,1 моляльним розчином KCl.

Проте потенціал системи не несе інформації про величину вкладу гальванопари “СОП – ЗП” у пришвидшення підростання корозійно-механічної тріщини. Для цього необхідно визначити струм, який протікає оновленою та запасивованою поверхнями. В реальних умовах, в тріщині, ця гальванопара є короткозамкненим елементом, омичний опір якого прямує до нуля. Поміряти струм в такому елементі неможливо. В зв’язку з цим процес моделювали так. Складали електрохімічне коло з запасивованого зразка та зразка з цього ж матеріалу, поверхню якого зачищали різцем. Кінці зразків були замкнуті через опір 0,5 Ом. Після виходу на заданий температурний режим поверхню робочого електрода зачищали і реєстрували зміну спаду напруги на кінцях опору в часі. Отримані дані перераховували в струм.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Як видно з рис. 1 потенціал поверхні після її припинення оновлення у всьому діапазоні температур облагороджується, досягаючи через 7 – 90 хв. свого стаціонарного значення, що свідчить про схильність сталі до пасивації.

Величина потенціалу визначається реакціями на поверхні сталі, а його зміна в часі характеризує зміну стану поверхні робочого електрода. В даному випадку за швидкістю зміни потенціалу можна оцінити швидкість утворення на сталі пасивуючої плівки. З проведених досліджень витікає, що потенціал сталі 12X18H10T після зачищування найповільніше стабілізується за 22 °C. В інтервалі температур 22...130 °C швидкість стабілізації потенціалу зростає, а далі незначно зменшується. Тобто, сталь 12X18H10T пасивується найповільніше за 22 °C, а максимум швидкості її пасивації знаходиться за 130 °C.

На основі цих даних будували залежності потенціалів оновленої ( $\Delta\phi_{\text{СОП}}$ ) та запасивованої ( $\Delta\phi_{\text{ЗП}}$ ) поверхонь і їх різниці ( $\Delta\phi$ ) від температури (рис. 2).

Видно, що  $\Delta\phi_{\text{СОП}}$  (залежність 1) зі зростанням температури від 22 до 130 °C зростає на ~130 мВ. В інтервалі температур 130...160 °C він стрімко зміщується в бік додатніших значень після чого спостерігається незначне його зростання, а вище 200 °C – практично не змінюється.  $\Delta\phi_{\text{ЗП}}$  від 22 до 130 °C зростає на 150 мВ, після чого спостерігається його стрімке спадання (приблизно на 500 мВ) з мінімумом за 130 °C і наступний стрімкий ріст (більш ніж на 600 мВ). Вище 180 °C  $\Delta\phi_{\text{ЗП}}$  (залежність 2) майже не змінюється. Абсолютна величина різниці потенціалів між СОП та запасивованою поверхнею

(залежність 3) з ростом температури зменшується, причому, особливо швидко – в діапазоні температур  $\sim 130 \dots 165$  °C. При подальшому зростанні температури  $\Delta\phi$  незначно зростає.

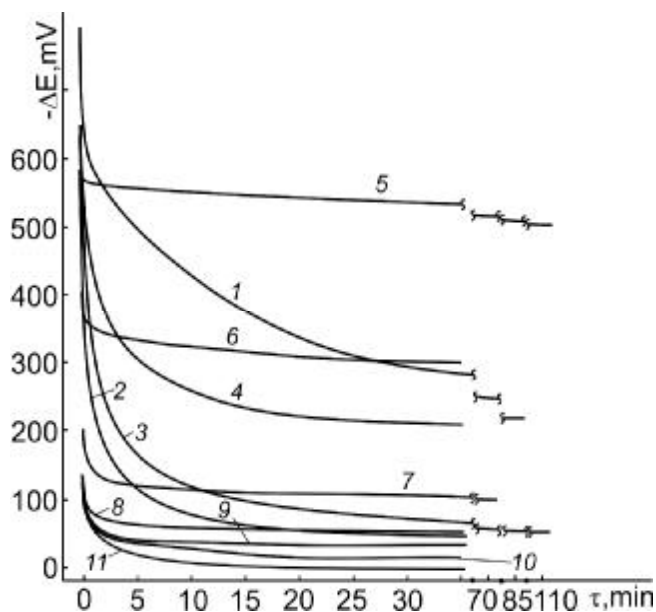


Рис. 1. Залежності потенціалу сталі 12X18H10T в реакторній воді борного регулювання від часу витримки, після зняття поляризації за температур, °C:  
1 – 22; 2 – 60; 3 – 75; 4 – 105; 5 – 130; 6 – 145;  
7 – 160; 8 – 185; 9 – 215; 10 – 245; 11 – 300

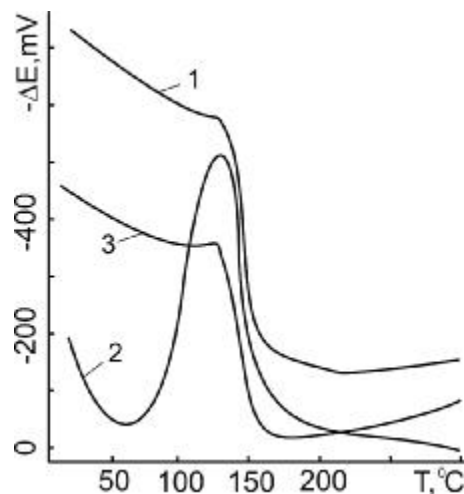


Рис. 2. Температурні залежності потенціалів сталі 12X18H10T в реакторній воді борного регулювання:  
1 –  $\Delta\phi_{\text{соп}}$ ; 2 –  $\Delta\phi_{\text{зп}}$ ; 3 –  $\Delta\phi$ .  
 $\Delta E = \Delta\phi_{\text{соп}}, \Delta\phi_{\text{зп}}, \Delta\phi$

Різку зміну  $\Delta\phi_{\text{соп}}$ ,  $\Delta\phi_{\text{зп}}$  можна пояснити тим, що саме в інтервалі температур  $140 \dots 180$  °C відбувається перехід до утворення змішаних оксидів типу шпінелей  $FeCr_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$  [10–13].

Вивчення роботи гальванопари “СОП – запасивована поверхня” проводили за допомогою залежностей “густина струму – час”.

Після зачищення поверхні густина струму стрімко зменшується і, залежно від температури, за  $30 \dots 70$  с спадає майже до нуля (рис. 3). Зменшення часу репасивації поверхні за умов функціонування гальванопари “СОП – ЗП” порівняно з репасивацією за її відсутності (рис. 1) свідчить про значний вклад цієї гальванопари в прискорення підростання корозійно-втомних тріщин. Очевидно, в результаті її роботи, оновлена поверхня вершини тріщини поляризується, внаслідок чого пришвидшуються анодні процеси, в тому числі і пасиваційні.

На основі експериментальних даних (рис. 3) побудовано залежності густини струму гальванопари “СОП – ЗП” від температури (рис. 4) через певні проміжки часу після припинення зачистки поверхні робочого електрода.

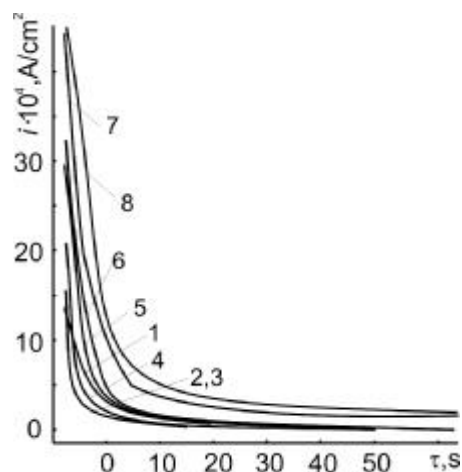


Рис. 3. Зміна в часі густини струму гальванопари “СОП – запасивована поверхні” сталі 12Х18Н10Т в реакторній воді борного регулювання за температур, °С:

1 – 25; 2 – 70; 3 – 140; 4 – 170;  
5 – 200; 6 – 230; 7 – 250; 8 – 300

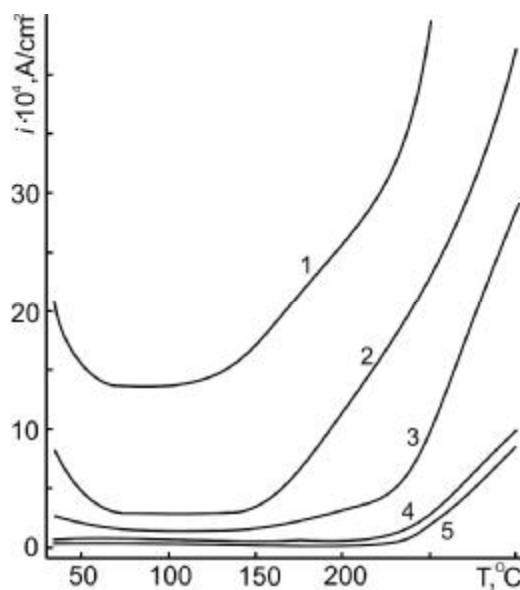


Рис. 4. Температурні залежності густин струмів репасивації гальванопари “СОП – запасивована поверхня” сталі 12Х18Н10Т в реакторній воді борного регулювання через проміжки часу після зачистки, с:

1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 30; 5 – 60

Видно, що в перший момент після зачищення (криві 1 та 2) до температури ~70 °С густина струму незначно зменшується, після чого залишається практично незмінною до ~130...150 °С відповідно і далі стрімко зростає. За більших часів експозиції струм гальванопари залишається незмінним до ~220...240 °С після чого стрімко зростає. Отже, до температури 130...150 °С гальванопара практично не впливає на швидкість репасивації, а за вищих температур – прискорює її, особливо відчутно після ~ 230 °С.

Оцінку корозійної поведінки сталі за різних температур проводили на основі поляризаційних залежностей сталі в робочому середовищі (рис. 5).

Наявність пасивної області на поляризаційних кривих свідчить про те, що в інтервалі температур 25...300 °С сталь 12Х18Н10Т знаходиться в стійкому пасивному стані з низькими струмами розчинення (таблиця).

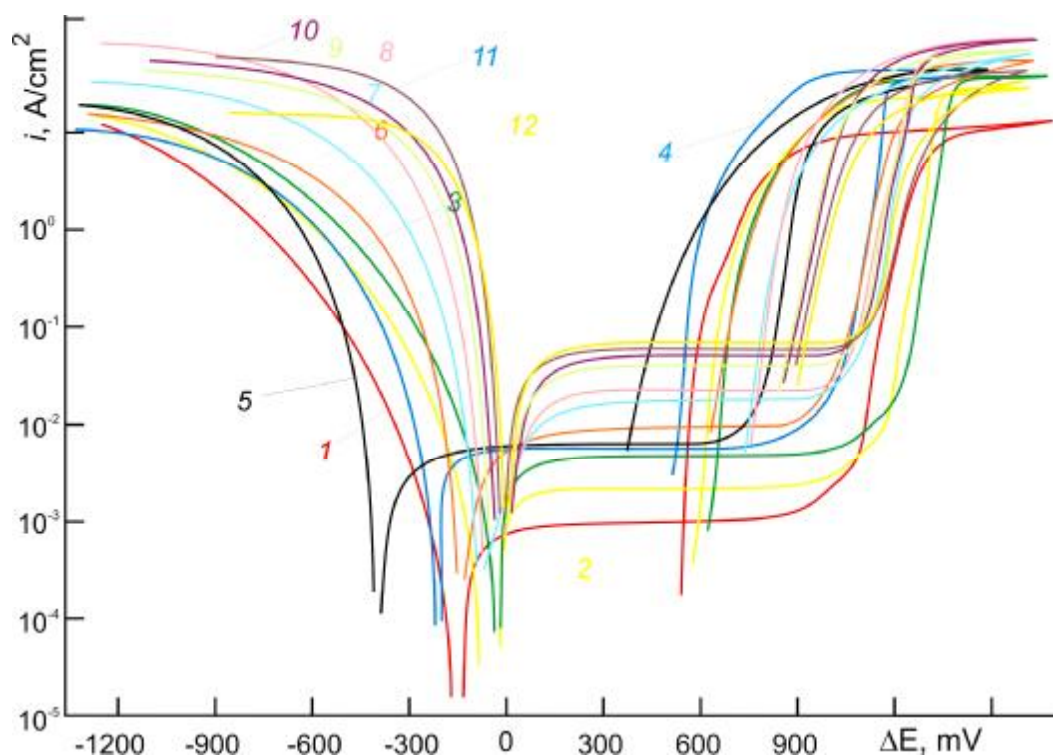


Рис. 5. Поляризаційні залежності сталі 12X18H10T в реакторній воді борного регулювання за температур, °C: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100; 5 – 125; 6 – 150; 7 – 175; 8 – 200; 9 – 225; 10 – 250; 11 – 275; 12 – 300

Таблиця

Основні електрохімічні характеристики сталі 12X18H10T в реакторній воді борного регулювання в інтервалі температур 25...150 °C

t, °C	25	50	75	100	125	150
$\Delta\phi_{\text{кор}}$ , мВ	-154	-88	-19	-201	-313	-148
$i_{\text{кор}}$ , мА/см <sup>2</sup>	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
$\Delta\phi_{\text{пу}}$ , мВ	1065	1158	1200	992	783	1020
$\Delta\phi_{\text{рп}}$ , мВ	526	598	658	518	382	639
$\Delta\phi_{\text{пу}} - \Delta\phi_{\text{кор}}$ , мВ	1219	1246	1219	1193	1096	1168
$\Delta\phi_{\text{рп}} - \Delta\phi_{\text{кор}}$ , мВ	680	686	677	719	695	787
t, °C	175	200	225	250	275	300
$\Delta\phi_{\text{кор}}$ , мВ	-67	-38	-26	-19	-11	2
$i_{\text{кор}}$ , мА/см <sup>2</sup>	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$\Delta\phi_{\text{пу}}$ , мВ	1048	1053	1077	1092	1102	1121
$\Delta\phi_{\text{рп}}$ , мВ	752	778	852	877	901	926
$\Delta\phi_{\text{пу}} - \Delta\phi_{\text{кор}}$ , мВ	1115	1091	1003	1111	1113	1123
$\Delta\phi_{\text{рп}} - \Delta\phi_{\text{кор}}$ , мВ	819	816	878	896	912	924

\* –  $i_{\text{кор}}$  – струм корозії;  $i_{\text{пас}}$  – струм пасивації;  $\Delta\phi_{\text{кор}}$  – потенціал корозії;  $\Delta\phi_{\text{пу}}$  – потенціал пітінгоутворення;  $\Delta\phi_{\text{рп}}$  – потенціал реласивації.

При зростанні температури від 25 до 150 °С струми корозії зростають приблизно на два порядки (від  $3,2 \cdot 10^{-4}$  до  $2,0 \cdot 10^{-2}$  мА/см<sup>2</sup>), причому в основному це відбувається до 100 °С ( $3,2 \cdot 10^{-3}$  мА/см<sup>2</sup>).

Корозія сталі контролюється анодними процесами. Натомість граничні катодні струми змінюються менше (спостерігається незначне монотонне їх зростання до 250 °С, а далі до 300 °С незначне зменшення) і знаходяться в межах  $\sim 1,0 \cdot 10^1 \dots 5,0 \cdot 10^1$  мА/см<sup>2</sup>. Тобто зростання струмів корозії відбувається за рахунок підвищення швидкості анодних процесів.

Наявність петлі гістерезису на анодних вітках поляризаційних кривих свідчить про схильність сталі 12X18H10T до пітінгоутворення. Це підтверджує і візуальний огляд зразків після експерименту. Петля гістерезису охоплює діапазон потенціалів, в яких пітінги, що розвиваються, не репасивуються. Потенціал корозії сталі за всіх досліджуваних температур знаходиться поза зоною петлі гістерезису. Значить пітінги, які зародилися з якоїсь причин, будуть пасивуватися і не буде відбуватися їхній подальший розвиток.

Співвідношення  $\Delta\phi$ -критеріїв свідчить, що схильність сталі 12X18H10T в реакторній воді борного регулювання до пітінгової корозії є найменшою за  $\sim 125$  °С.

Проте, якщо підвищити окисдно-відновний потенціал системи, наприклад вводом достатньої концентрації сильних окисників, то потенціал корозії може зміститися в бік додатніших значень, що обумовить розвиток активних пітінгів, які можуть стати центрами зародження корозійно-механічних тріщин.

**Висновки.** З'ясовано, що сталь 12X18H10T в реакторній воді борного регулювання в інтервалі температур 25...300 °С за рівноважних тисків знаходиться в стійкому пасивному стані. Показано, що внаслідок функціонування гальванопари "СОП – ЗП" сталі 12X18H10T пришвидшуються анодні процеси. Зі зростанням температури від 25 до 300 °С швидкість корозії сталі збільшується на два порядки. Встановлено, що схильність сталі 12X18H10T до пітінгоутворення в реакторній воді борного регулювання найменша за температури  $\sim 125$  °С.

**Список літератури:** 1. Scasso M. Comparison of the current regulatons concerning the residual life assessment of components designet for high temperature service / M. Scasso, A. Lauro, G. Canale // Weld. world. – 1995. – Vol. 35, № 5. – P. 335 – 340. 2. Зленко В. Ф. Задачи повышения надёжности и долговечности теплосилового оборудования / В. Ф. Зленко // Теплоэнергетика. – 1996. – № 7. – С. 40 – 44. 3. Антонов А. В. Об определении ресурса изделий атомных станций / А. В. Антонов // Надёжн. и контроль качества. – 1996. – № 10. – С. 42 – 49. 4. Copalakrishnan A. Management of againg of nuclear facilities / A. Copalakrishnan // BARC News Lett. – 1994. – № 119. – P. 8 – 111.

5. Акользин П. А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования / П. А. Акользин. – М. : Энергоиздат, 1979. – 304 с. 6. Петров Л. Н. Коррозия под напряжением / Л. Н. Петров. – К. : Виш. шк., 1986. – 144 с. 7. Петров Л. Н. Гальванические элементы в трещинах коррозионного растрескивания / Л. Н. Петров // Физ.-хим. механика материалов. – Львов. – 1989. – № 1. – С. 27 – 31. 8. Electrochemical behavior of carbon and low-alloy steels in water at elevated temperatures : The European Corrosion Congress. Reliability management of systems. “EUROCORR-2006” / [V. Pokhmurskii, I. Antoschak, M. Khoma, H. Pokhmurska] / Maastricht (the Netherlands), 25 – 28 Sept. 2006. – P. 7. 9. Антощак І. Електроди порівняння для електрохімічних досліджень в високо-температурних водних середовищах під тиском / І. Антощак, М. Чучман // ФХММ. – 2007, Спеціальний випуск № 6. Електрохімічний захист і корозійний контроль. – С. 91 – 96. 10. Interaction of nickel ions with magnetite particles in high-temperature water / [K. A. Dinov, K. Ishigure, D. Hiroish, C. Matsuura] // Nucl. Technol. – 1994. – Vol. 106, № 2. – P. 177 – 185. 11. Garter J. H. Oxide films produced by EDTA treatment of chromium – containing alloys and the potential of this process for preconditionsing primary elements / J. H. Garter, B. P. Gay, J. C. Riviere // “Water chem. and corros. nucl. Power plants. Proc. Int. Symp., Vienna, Nov. 22 – 26, 1982. – Vienna, 1982. – P. 451 – 464. 12. Cubicciotti D. Potential – pH diagrams for alloy water systems under LWR conditions / D. Cubicciotti // J. of Nucl. Mater. – 1993. – Vol. 201, № 2. – P. 176 – 183. 13. Beverskog B. Revised Pourbaix diagrams for iron at 25 – 300 °C / B. Beverskog, I. Puigdomench // Corros. Sci. – 1996. – Vol. 38, № 12. – P. 2121 – 2135.

Надійшла до редколегії 15.04.09

УДК 669.620.193.197

**Е.В. ВЛАСОВА**, канд. техн. наук, **Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ**, докт. техн. наук,  
**Ю.А. КРЫЛОВА**, НМетАУ, г. Днепропетровск, Украина.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

В результате проведенных исследований установлено, что среди покрытий, что содержат фосфаты, покрытие, полученное на стали 08кп с 12 % водного раствора (pH = 12) натрия триполифосфата, обеспечивает максимальный сдвиг электродного потенциала стали в 0,1 н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в позитивный бок, та характеризуется наибольшей плотностью та минимальной пористостью. Натурными випробуваннями в умовах атмосферної корозії підтверджена його захисна здатність на термін до 20 діб.

As a result of fulfilled investigations it is set, that among protectives which contain phosphates, the protective got at 08 kp steel with 12 % water solution (pH = 12) of sodium tripolyphosphate, ensures the maximum run of electrode potential of steel in 0,1 n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a positive side, and it is characterized by the most density and minimum of porosity. Protective property at the term of 20 days of this protective is considered by nature testing in the case of atmosphere corrosion.